

**MATERIAU HYBRIDE INORGANIQUE-ORGANIQUE SEMI-CONDUCTEUR  
P-N, SON PROCEDE DE FABRICATION ET CELLULE  
PHOTOVOLTAÏQUE COMPRENANT LEDIT MATERIAU**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à un matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur P-N destiné à entrer dans la constitution d'une cellule photo-électrochimique, plus particulièrement d'une cellule photovoltaïque.

La présente invention a également trait à un procédé de fabrication d'un tel matériau et à une cellule photovoltaïque comprenant ledit matériau.

Le domaine général de l'invention est donc celui des cellules photo-électrochimiques, plus particulièrement des cellules photovoltaïques ou encore des diodes électroluminescentes.

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Une cellule photovoltaïque est un dispositif permettant la conversion d'une énergie photochimique en énergie électrique.

Généralement, une cellule photovoltaïque se compose de matériaux semi-conducteurs dopés P (c'est-à-dire présentant un déficit d'électrons, c'est-à-dire des trous de charges) et de matériaux semi-conducteurs dopés N (c'est-à-dire présentant un excès d'électrons), réunis par une jonction dite « jonction P-N », qui permet une séparation entre les électrons et les trous de charge. Cette séparation génère une différence de

potentiel à la jonction P-N et par conséquent un courant électrique si l'on place un contact sur la zone N et un contact sur la zone P et une résistance (à savoir un dispositif destiné à être alimenté en courant électrique) entre ces deux contacts.

Ainsi, lorsque la lumière frappe la zone de la cellule constituée de la jonction entre le matériau semi-conducteur de type P et le matériau semi-conducteur de type N, les photons constitutifs de la lumière sont absorbés par ladite zone et chaque photon absorbé donne naissance à un électron et un trou (on parle de paire électron-trou), ladite paire étant séparée à la jonction du matériau de type N et du matériau du type P, créant ainsi une différence de potentiel de part et d'autre de cette jonction.

Jusqu'à récemment, la plupart des cellules photovoltaïques ont été fabriquées à partir de silicium, plus précisément de silicium dopé par des atomes tels que du phosphore pour constituer la zone N et de silicium dopé par des atomes tels que du bore pour constituer la zone P de la cellule. Toutefois, l'utilisation du silicium s'avère coûteuse.

Pour remédier à cet inconvénient, la recherche s'est attachée à développer de nouveaux matériaux pouvant entrer dans la constitution de cellules photovoltaïques.

Ainsi, des cellules photovoltaïques ont été conçues à partir d'un matériau semi-conducteur de type P-N comprenant une zone semi-conductrice N solide et une zone semi-conductrice P liquide. Plus précisément,

la zone semi-conductrice N est constituée d'une  
céramique oxyde poreuse, par exemple du dioxyde de  
titane dont les pores sont remplis d'un électrolyte  
liquide conducteurs de charges, cet électrolyte  
5 remplissant le rôle de zone semi-conductrice P.

Ce type de cellule photovoltaïque est  
notamment décrit dans la demande internationale de  
brevet WO 93/19479 [1].

Toutefois, il a été constaté que les  
10 cellules photovoltaïques utilisant un électrolyte  
liquide présentent les inconvénients suivants :

- une faible stabilité dans le temps, liée  
à l'évaporation des solvants entrant dans la  
composition de l'électrolyte ;
- 15 - une plage de température de  
fonctionnement relativement limitée en raison du  
caractère volatil des solvants entrant dans la  
constitution de l'électrolyte ;
- un risque de précipitation des sels  
20 entrant dans la constitution de l'électrolyte, lorsque  
la cellule photovoltaïque est amenée à fonctionner à  
des températures très basses, telles que des  
températures de l'ordre de -10°C à -40°C.
- une mise en œuvre contraignante du fait  
25 de l'utilisation d'un électrolyte liquide, excluant  
notamment l'emploi de supports organiques souples et/ou  
de grandes dimensions.

Pour remédier à cela, les travaux de  
recherche se sont focalisés sur la conception de  
30 cellules photovoltaïques comprenant des matériaux semi-  
conducteurs P-N, comprenant à la fois une zone semi-

conductrice N solide et une zone semi-conductrice P solide.

Ainsi, la demande de brevet EP 1176646 [2] décrit des cellules photovoltaïques comprenant une zone  
5 semi-conductrice N constituée d'une céramique oxyde de titane sensibilisée par des nanoparticules de semi-conducteur inorganique et comprenant une zone semi-conductrice P constituée par une molécule organique conducteur de trous appartenant à la famille des  
10 composés spiro- et hétérospiro, en particulier le polymère 2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphénylamine)9,9'-spirobifluorène (connu sous l'abréviation OMeTAD). Cette zone P est obtenue par enduction centrifuge (ou « spin coating » selon la terminologie  
15 anglo-saxonne) de la zone N avec une solution comprenant l'OMeTAD et du chlorobenzène. Toutefois, le temps de contact entre la solution contenant de l'OMeTAD et la couche en oxyde de titane est relativement court du fait de l'évaporation rapide du  
20 chlorobenzène et de la méthode de dépôt utilisée. Ceci se traduit notamment par une interpénétration limitée des zones N et P, cette interpénétration limitée étant également due à la diffusion lente des molécules d'OMeTAD vers la surface interne de la céramique (à  
25 savoir la surface de paroi des pores). Cette interpénétration limitée des zones N et P se traduit par un rendement solaire très faible.

De plus, l'interaction entre la zone N constituée d'une céramique oxyde et la zone P  
30 constituée par le polymère conducteur de charges susmentionné est une interaction faible, du fait que le

polymère conducteur se lie à la céramique par adsorption, plus particulièrement par le biais d'interactions faibles de type Van der Waals.

La demande de brevet EP 0 917 208 [3] décrit une cellule photovoltaïque comprenant un film photoactif constitué d'une matrice de polymère organique à base de polyparaphénylènevinylène (connu sous l'abréviation PPV) dans laquelle sont dispersées des nanoparticules de type semi-conducteur (en particulier  $\text{TiO}_2$ ). Dans cette configuration, le PPV assure la fonction de conducteurs de trous (c'est-à-dire la fonction d'une zone semi-conductrice P) et la fonction d'une substance chromophore en absorbant les photons issus de la lumière tandis que les nanoparticules dispersées assurent le rôle de conducteur d'électrons (zone semi-conductrice N). Cependant, ce type de configuration présente les inconvénients suivants :

- la dispersion de nanoparticules dans la matrice organique limite la percolation de celles-ci et ainsi la conduction des électrons vers la couche collectrice d'électrons de la cellule photovoltaïque ;

- la dispersion de nanoparticules dans la matrice organique induit un fort taux de recombinaison électron-trou à l'interface PPV/nanoparticules.

La demande de brevet WO 93/20569 [4] décrit une cellule photovoltaïque à colorant, comprenant une zone constituée par un film poreux d'oxyde de titane sensibilisé par une substance chromophore et une zone constituée d'un polymère conducteur de trous. Le procédé de fabrication de ce type de cellule

photovoltaïque consiste à déposer à haute température (de l'ordre de 300°C) le polymère conducteur à l'état fondu sur le film poreux d'oxyde de titane. Toutefois, le matériau obtenu présente les inconvénients suivants:

- 5                   - il se caractérise par une interpénétration entre le film poreux et le polymère limitée par la diffusion du polymère à l'état fondu dans la porosité du film d'oxyde de titane ;
- il comprend une jonction lâche entre le  
10 matériau semi-conducteur N et le matériau semi-conducteur P du fait que la liaison entre ces deux zones se fait par adsorption, plus particulièrement par des interactions faibles de type Van der Waals ;
- l'opération réalisée à haute température  
15 (de l'ordre de 200 à 300°C) peut endommager la substance chromophore et empêcher l'utilisation d'une large gamme de substances chromophores aux températures de décomposition basses.

Ainsi, il ressort des réalisations de l'art  
20 antérieur l'un ou plusieurs des inconvénients suivants limitant les performances :

- une interpénétration limitée de la zone semi-conductrice N et de la zone semi-conductrice P ;
- un fort taux de recombinaison électron-  
25 trou à la jonction de ces zones du fait de la faible interpénétration des différents composants zone N/chromophore/zone P ;
- une faible jonction entre la zone P et la zone N du fait du caractère faible des liaisons  
30 participant à ladite jonction.

Les inventeurs se sont donc fixé pour objectif de fournir un matériau semi-conducteur de type P-N qui soit exempt des inconvénients mentionnés ci-dessus, notamment en ce qu'il présente une interaction forte entre la zone semi-conductrice P et la zone semi-conductrice N, et qui permet toutefois de limiter les phénomènes de court-circuit entre ces deux zones.

Ces buts sont atteints par la présente invention qui propose notamment un matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur de type P-N.

#### **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ainsi, l'invention a trait, selon un premier objet, à un matériau semi-conducteur P-N susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape de fonctionnalisation d'un substrat en céramique oxyde poreuse (sensibilisée ou non par une ou plusieurs substances chromophores) par greffage chimique d'un ou plusieurs composés comprenant au moins un groupe susceptible d'être polymérisé avec un ou plusieurs précurseurs d'un polymère conducteur de l'électricité et au moins un groupe apte à se greffer chimiquement audit substrat ;

- une étape d'imprégnation dudit substrat ainsi fonctionnalisé par une solution comprenant le ou lesdits précurseur(s) ;

- une étape de polymérisation du ou desdits précurseurs.

Avant d'entrer plus en détails dans la description, nous proposons les définitions suivantes.

Par matériau semi-conducteur P-N, on entend un matériau comprenant à la fois une zone semi-conductrice de type N et une zone semi-conductrice de type P. Dans le cadre de l'invention, la zone semi-conductrice de type N peut être constituée par le substrat susmentionné, auquel cas la zone conductrice de type P sera constituée par le ou les polymères conducteurs de l'électricité résultant de l'étape de polymérisation. Inversement, la zone conductrice de type N peut être constituée par le ou les polymères conducteurs de l'électricité résultant de l'étape de polymérisation, auquel cas la zone semi-conductrice de type P est constituée par le substrat en céramique poreuse. On précise également que ce matériau peut se présenter sous forme d'un bloc (ou d'une pièce) ou encore sous forme d'un revêtement (par exemple d'un film présentant une épaisseur de 10 nm à 100  $\mu$ m).

Par polymère conducteur de l'électricité, on entend généralement un polymère présentant des propriétés de conduction électrique sans dopage (auquel cas le polymère sera un polymère conducteur intrinsèque de l'électricité) ou avec dopage (auquel cas le polymère sera un polymère conducteur extrinsèque de l'électricité), la conduction électrique étant véhiculée soit par le biais d'électrons (en ce qui concerne les polymères conducteurs de type N), soit par le biais de trous, qui correspondent à des 'espaces' laissés vacants par des électrons (en ce qui concerne les polymères conducteurs de type P). Des exemples spécifiques de ces différents types de polymères seront donnés ultérieurement.



Par greffage chimique, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, une immobilisation du ou des composés sus-mentionnés sur le substrat susmentionné par le biais d'une liaison chimique covalente, voire iono-covalente grâce à la présence sur le ou les composés de l'étape de fonctionnalisation d'un ou plusieurs groupes aptes à se greffer au substrat. On précise que cette immobilisation se fait à la fois à la surface externe du substrat et également à la surface interne dudit substrat, c'est-à-dire sur la surface de parois des pores du substrat.

Par groupe apte à se greffer chimiquement audit substrat, on entend généralement des groupes aptes à réagir avec les groupes réactifs présents sur la céramique oxyde pour donner une liaison covalente ou iono-covalente. Les groupes réactifs du substrat peuvent être des groupes -OH, ces groupes -OH résultant d'un phénomène d'hydratation spontanée de la céramique, soit sous l'effet de l'humidité de l'atmosphère ambiante, soit sous l'effet d'une humidité provoquée pour créer ces groupes.

Par précurseur de polymère conducteur de l'électricité, on entend généralement des monomères, éventuellement des oligomères (assemblage de 2 ou plusieurs dizaines d'entités monomères) dont la polymérisation conduit à des polymères conducteurs de l'électricité.

Ainsi, contrairement aux réalisations de l'art antérieur, le matériau semi-conducteur P-N présente une jonction entre la zone semi-conductrice P

et la zone semi-conductrice N résultant d'un greffage chimique.

De ce fait, les matériaux de l'invention présentent une jonction améliorée par rapport aux  
5 matériaux de l'art antérieur entre la surface du substrat en céramique oxyde et le ou les polymères résultant de l'étape de polymérisation du ou desdits précurseurs mentionnés ci-dessus.

De plus, les matériaux de l'invention  
10 présentent une amélioration de l'interpénétration des polymères dans la céramique. Ceci est due au fait que les matériaux de l'invention sont obtenus par un procédé mettant en œuvre une étape d'imprégnation d'un substrat en céramique oxyde poreuse avec des  
15 précurseurs de polymère et non des polymères en soi, ce qui permet une amélioration de l'interpénétration dans la céramique poreuse des espèces s'infiltrant en raison de la taille des précurseurs inférieures à la taille des polymères utilisés dans l'art antérieur.

Ainsi, les matériaux de l'invention  
20 présentent à la fois une meilleure jonction entre la surface du substrat en céramique oxyde et le ou les polymères et une meilleure interpénétration de ceux-ci dans la céramique poreuse et donc une meilleure  
25 interpénétration des zones N et P susmentionnées.

Le ou les groupes aptes à se greffer chimiquement à la céramique peuvent être choisis parmi les groupes de formules suivantes :

-  $\text{COOR}^1$  avec  $\text{R}^1$  représentant un atome  
30 d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

- COCl ;
- COCH<sub>2</sub>CO-R<sup>1</sup> avec R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- 5           - PO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OR<sup>2</sup>)(OH) ou -PO(OR<sup>2</sup>)(OR<sup>3</sup>) avec R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- CO(NHOH) ;
- 10           - M(OR<sup>4</sup>)<sub>n-x-1</sub>Z<sub>x</sub> avec x étant un entier allant de 1 à (n-1), M étant un métal ou un métalloïde, n étant un degré d'oxydation de M, R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe phényle, un cation
- 15   métallique monovalent, ou un groupe de formule N<sup>+</sup>R<sup>1</sup><sub>4</sub>, avec R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe phényle, et Z représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de
- 20   carbone, un groupe phényle ou un atome d'halogène ;
- SO<sub>3</sub>M' avec M' représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule N<sup>+</sup>R<sup>1</sup><sub>4</sub> avec R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30
- 25   atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- B(OM')<sub>2</sub> avec M' représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule N<sup>+</sup>R<sup>1</sup><sub>4</sub> avec R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30
- 30   atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- OH ;

et les combinaisons de ceux-ci.

Pour le groupe de formule  $-M(OR^4)_{n-x-1}Z_x$  telle que définie précédemment, M peut représenter un élément métallique, tel qu'un élément de transition de degré d'oxydation n donné ou un élément métalloïde tel que Si, Ge, Te de degré d'oxydation n donné, les degrés d'oxydation envisageables pour chaque élément métallique ou métalloïde étant connu de l'homme du métier. A titre d'exemple de groupe conforme à cette définition, on peut citer le groupe de formule

$-Si(OR^4)_{3-x}Z_x$  avec x étant un entier allant de 1 à 3, Z ayant la même définition que celle donnée ci-dessus.

15

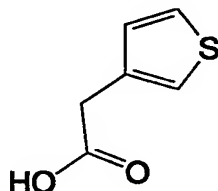
Le greffage chimique avec le substrat en céramique oxyde poreuse se fait avantageusement par les groupes énumérés précédemment. On précise que le ou les groupes aptes à se polymériser et les groupes susmentionnés peuvent être liés directement par le biais d'une liaison simple covalente ou par le biais d'un groupe alkylène comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle.

Les groupes listés ci-dessus formant pont entre le substrat en céramique et le groupe apte à se polymériser sont particulièrement avantageux dans le cadre de cette invention, car ces groupes sont globalement non conducteurs de l'électricité.

Le ou les groupes susceptibles d'être polymérisés avec un ou plusieurs précurseurs d'un polymère conducteur de l'électricité peuvent être

choisis avantageusement parmi les groupes acétylène, p-phénylène, p-phénylènevinylène, p-phénylènesulfure, pyrrole, thiophène, furane, azulène, azine, aniline, cyanophénylène vinylène, p-pyridyl vinylène.

5 Un exemple de composé pouvant être avantageusement utilisé dans l'étape de fonctionnalisation avec notamment un substrat en dioxyde de titane, lequel composé comprenant à la fois un groupe apte à se greffer chimiquement au substrat  
10 (ce groupe étant -COOH) et un groupe apte à se polymériser avec un précurseur de polymère conducteur de l'électricité (ce groupe étant un groupe thiophène), est le composé répondant à la formule suivante :



15

Comme cela a été mentionné précédemment, le substrat est en céramique oxyde poreuse semi-conductrice. Il est entendu que, selon que le ou les  
20 polymères conducteurs de l'électricité sont des polymères de type N ou P, la céramique oxyde sera choisie de manière à être de type P ou N, ce choix étant à la portée de l'homme du métier. Les céramiques oxydes peuvent être des céramiques à base de métaux de  
25 transition choisis parmi Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt ou à base de lanthanides, tels que La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, et Yb ou à base

d'éléments du groupe IIIA de la classification périodique choisis parmi Al, Ga, In et Tl ou à base d'éléments du groupe IVA de la classification périodique choisis parmi Si, Ge, Sn et Pb ou à base  
5 d'éléments du groupe VIA de la classification périodique choisis parmi Se et Te. Les céramiques oxydes peuvent être aussi toutes combinaisons entre métaux de transition, entre lanthanides, entre éléments du groupe IIIA, entre éléments du groupe IVA et  
10 éléments du groupe VIA.

Au sens de la présente invention, on entend généralement par « céramique oxyde poreuse » une céramique métallique présentant des atomes d'oxygène et présentant une porosité globalement ouverte. Des  
15 céramiques appropriées peuvent être des céramiques oxydes amorphes, nanocristallines et/ou mésoporeuses.

Par céramique oxyde amorphe, on entend généralement une céramique ne présentant pas de cristallites ou des cristallites de taille sub-  
20 nanométriques.

Par céramique oxyde nanocristalline, on entend généralement une céramique présentant des cristallites de l'ordre de quelques nanomètres, par exemple de 2 à 200 nm.

25 Enfin, par céramique oxyde mésoporeuse, on entend généralement une céramique se caractérisant par une importante porosité, avec des tailles de pores allant de 2 à 80 nm et des parois de 5 à 30 nanomètres d'épaisseur. Les pores sont généralement répartis de  
30 manière aléatoire avec une distribution très large de la taille des pores, dans la gamme mentionnée ci-

dessus. Les céramiques mésoporeuses utilisées selon l'invention sont avantageusement des céramiques « mésostructurées », qui se présentent sous forme de réseaux poreux organisés qui présentent un agencement spatial ordonné de mésopores. Cette périodicité spatiale des pores est caractérisée par l'apparition d'au moins un pic à bas angle dans un diagramme de diffusion des rayons X ; ce pic est associé à une distance de répétition qui est généralement comprise entre 2 et 50 nm. Les matériaux mésostructurés se caractérisent par une maximisation de la surface par un volume donné et l'assurance de la continuité du réseau solide selon au moins une direction de l'espace au travers des parois constituant ledit matériau.

Un exemple de céramique oxyde poreuse pouvant être utilisée selon l'invention est du dioxyde de titane  $TiO_2$ .

Parmi les céramiques envisagées dans le paragraphe précédent, l'homme de l'art peut choisir des céramiques de type N (auquel cas le polymère conducteur greffé sera un polymère de type P) et ou des céramiques de type P (auquel cas le polymère conducteur greffé sera un polymère de type N)

Selon l'invention, la surface ainsi que l'intérieur du substrat en céramique poreuse est greffé, à l'issue du procédé, par un ou plusieurs polymères conducteurs de l'électricité.

Des polymères adéquats peuvent être choisis parmi le groupe constitué par le polyacétylène, le poly(p-phénylène), le poly(p-phénylènevinylène), le

poly(p-phénylènesulfure), le polypyrrole, le polythiophène, le polyfurane, le polyazulène, le polyazine, la polyaniline le polycyanophénylène vinylène, le poly(para pyridyl vinylène) ainsi que  
5 toute forme de mélanges de ceux-ci.

Parmi cette liste de polymères, les polymères de type N sont le polycyanophénylène vinylène et le poly(p-pyridyl vinylène).

Parmi cette liste de polymères, les  
10 polymères de type P sont le poly(p-phénylène), le poly(p-phénylènevinylène), le poly(p-phénylènesulfure), le polypyrrole, le polythiophène, le polyfurane, le polyazulène, le polyazine et la polyaniline.

15 Enfin, ledit matériau peut comprendre en outre une ou plusieurs substances chromophores sensibilisant ladite céramique. On précise que, selon la nature de la substance chromophore, celle-ci peut être soit adsorbée soit greffée chimiquement à la  
20 surface et à l'intérieur du substrat en céramique oxyde.

On précise que, selon l'invention, on entend généralement par substance chromophore une substance apte à absorber une lumière dans le domaine  
25 IR, UV et visible et à libérer en contrepartie de cette absorption des électrons. Dans le cadre de l'invention, les électrons vont être captés soit par la céramique oxyde (si celle-ci est semi-conductrice N) soit par le ou les polymères conducteurs de l'électricité (si ceux-  
30 ci sont des polymères de type N), tandis que les trous de charges laissés par les électrons libérés sont



captés soit par la céramique oxyde (si celle-ci est semi-conductrice de type P) soit par le ou les polymères conducteurs de l'électricité (si ceux-ci sont des polymères de type P).

5

Il est entendu qu'une substance chromophore donnée présente une sensibilité spectrale bien déterminée et que le choix de cette substance devra être adaptée à la source de lumière, afin de présenter un rendement d'absorption de lumière aussi performant que possible.

L'invention a également trait, selon un second objet, à un procédé de préparation d'un matériau semi-conducteur tel que défini précédemment comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape de fonctionnalisation d'un substrat en céramique oxyde poreuse (sensibilisée ou non par une ou plusieurs substances chromophores) par greffage chimique d'un ou plusieurs composés comprenant au moins un groupe susceptible d'être polymérisé avec un ou plusieurs précurseurs d'un polymère conducteur de l'électricité et au moins un groupe apte à se greffer chimiquement audit substrat ;

- une étape d'imprégnation dudit substrat ainsi fonctionnalisé par une solution comprenant le ou lesdits précurseur(s) ;

- une étape de polymérisation du ou desdits précurseurs.

30

Ainsi, le procédé de l'invention permet, grâce à l'étape de fonctionnalisation de la céramique oxyde poreuse par un ou des composés mentionnés ci-dessus, d'améliorer la jonction entre la surface du substrat en céramique oxyde et le ou les polymères résultant de l'étape de polymérisation du ou desdits précurseurs mentionnés ci-dessus.

Le procédé de l'invention met en œuvre, comme certains procédés de l'art antérieur, une étape d'imprégnation d'un substrat en céramique oxyde poreuse mais, contrairement à l'art antérieur, l'imprégnation selon l'invention se fait avec des précurseurs de polymère et non des polymères en soi, ce qui permet une amélioration de l'interpénétration dans la céramique poreuse des espèces s'infiltrant en raison de la taille des précurseurs inférieures à la taille des polymères utilisés dans l'art antérieur.

Grâce aux deux étapes susmentionnées, le procédé de l'invention permet à la fois une meilleure jonction entre la surface du substrat en céramique oxyde et le ou les polymères et une meilleure interpénétration de ceux-ci dans la céramique poreuse et donc une meilleure interpénétration des zones N et P susmentionnées.

Comme mentionné précédemment, le procédé selon l'invention comprend, en premier lieu, une étape de fonctionnalisation de la surface d'un substrat en céramique oxyde poreuse par mise en contact dudit substrat avec un ou plusieurs composés tels que définis précédemment.

Au sens de la présente invention, on entend par « céramique oxyde poreuse » une céramique telle que définie précédemment. Le ou les composés comprenant un groupe apte à être polymérisé avec un ou plusieurs précurseurs d'un polymère conducteur de l'électricité, sont des composés aptes à se greffer chimiquement à la surface de la céramique oxyde susmentionnée. Ils sont tels que définis précédemment.

Des groupes susceptibles de se polymériser peuvent être par exemple, des groupes acétylène, p-phénylène, p-phénylènevinylène, p-phénylènesulfure, pyrrole, thiophène, furane, azulène, azine, aniline, cyanophénylène vinylène, p-pyridyl vinylène. Pour ces groupes, les précurseurs aptes à polymériser avec eux seront respectivement les monomères acétylène, p-phénylène, p-phénylènevinylène, p-phénylènesulfure, pyrrole, thiophène, furane, azulène, azine, aniline, cyanophénylène vinylène, p-pyridyl vinylène, qui donneront, après polymérisation respectivement les polymères suivants : le polyacétylène, le poly(p-phénylène), le poly(p-phénylènevinylène), le poly(p-phénylènesulfure), le polypyrrole, le polythiophène, le polyfurane, le polyazulène, le polyazine, la polyaniline le polycyanophénylène vinylène, le poly(p-pyridyl vinylène).

Les groupes aptes à se greffer chimiquement à la surface d'une céramique oxyde et les groupes susceptibles de se polymériser lors d'une réaction d'une polymérisation peuvent être soit liés directement (c'est-à-dire par une liaison simple) soit séparés par un groupe espaceur, qui peut être un groupe alkylène

comportant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe  
phénylène. La présence d'un tel groupe espaceur peut  
permettre de régler la distance vis-à-vis d'une ou  
plusieurs substances chromophores, si celles-ci sont  
5 présentes.

Comme il est précisé plus haut, une surface  
en céramique est fonctionnalisée par des composés tel  
que définis précédemment, lesdits composés se greffant  
10 chimiquement à ladite surface.

Pour obtenir une telle fonctionnalisation,  
différentes techniques peuvent être envisagées, en  
particulier des techniques par voie liquide, c'est-à-  
15 dire par imprégnation du substrat susmentionné avec une  
solution comprenant le ou les composés tels que définis  
ci-dessus.

Ainsi, la fonctionnalisation par greffage  
chimique de la surface et de l'intérieur de la  
20 céramique oxyde poreuse peut s'effectuer par l'une des  
techniques suivantes :

- le trempage-retrait (connu sous la  
terminologie anglaise « dip-coating ») ;
- l'enduction centrifuge (connu sous la  
25 terminologie anglaise « spin-coating ») ;
- l'enduction laminaire (connu sous la  
terminologie anglaise « laminar-flow-coating ») ;
- la pulvérisation (connu sous la  
terminologie anglaise « spray-coating »)
- 30 - l'épandage (connu sous la terminologie  
anglaise « soak coating ») ;

- l'enduction au rouleau (connu sous la terminologie « roll to roll process ») ;
- l'enduction au pinceau (connu sous la terminologie anglaise « painting coating ») ;
- 5       - la sérigraphie (connu sous la terminologie anglaise « screen printing »).

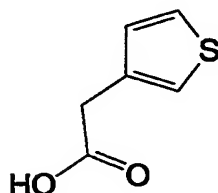
Ces différentes techniques doivent être mises en œuvre avantageusement pendant un temps approprié, de manière à permettre un contact optimum du  
10 substrat en céramique oxyde poreuse avec la solution comprenant le ou les composés aptes à être greffés, de façon à ce que le substrat soit imprégné à la fois à sa surface et en son intérieur et à ce que les composés puissent réagir et se lier chimiquement à la surface et  
15 à l'intérieur dudit substrat.

On précise que la solution peut comprendre également une ou plusieurs substances chromophores, auquel cas l'étape de fonctionnalisation s'accompagnera d'une sensibilisation du substrat en céramique oxyde  
20 par la ou lesdites substances chromophores.

Le procédé de l'invention peut comprendre également en alternative une étape d'imprégnation dudit substrat, avant l'étape de fonctionnalisation ou après celle-ci, par une solution comprenant une ou plusieurs  
25 substances chromophores de manière à sensibiliser ledit substrat.

La ou les substances chromophores envisageables sont les mêmes que celles mentionnées ci-dessus.

Un composé particulièrement avantageusement utilisé dans l'étape de fonctionnalisation est le composé répondant à la formule suivante :



5

Ce composé comprend un groupe  $\text{-CO}_2\text{H}$  apte à se greffer chimiquement à la surface d'un substrat en céramique oxyde, tel que  $\text{TiO}_2$ , et un groupe thiophène apte à se polymériser avec un ou plusieurs précurseurs de polymère conducteur de l'électricité, en particulier avec un précurseur alkylthiophène.

Après cette étape de fonctionnalisation, le procédé de l'invention peut comprendre une étape de traitement destiné à éliminer les résidus de la réaction de greffage ainsi que les espèces n'ayant pas réagi.

On précise que le greffage ou l'adsorption de substances chromophores, le cas échéant, pourra se faire par les mêmes voies que la fonctionnalisation par des composés tels que définis précédemment, voire même simultanément à celle-ci.

Une fois l'étape de fonctionnalisation achevée, le procédé de l'invention prévoit une étape d'imprégnation du substrat ainsi fonctionnalisé par un ou plusieurs précurseurs tels que définis précédemment.

Concrètement, cette étape consiste généralement à imprégner le substrat ainsi fonctionnalisé par une solution organique comprenant le ou lesdits précurseurs.

5 L'imprégnation par un ou plusieurs précurseurs de polymères conducteurs de l'électricité se fait par voie liquide, plus précisément par une des techniques mentionnées ci-dessus :

- 10 - le trempage-retrait (connu sous la terminologie anglaise « dip-coating ») ;
- l'enduction centrifuge (connu sous la terminologie anglaise « spin-coating ») ;
- l'enduction laminaire (connu sous la terminologie anglaise « laminar-flow-coating ») ;
- 15 - la pulvérisation (connu sous la terminologie anglaise « spray-coating »)
- l'épandage (connu sous la terminologie anglaise « soak coating ») ;
- l'enduction au rouleau (connu sous la terminologie « roll to roll process ») ;
- 20 - l'enduction au pinceau (connu sous la terminologie anglaise « painting coating »)
- la sérigraphie (connu sous la terminologie anglaise « screen printing »).

25 Ces techniques doivent être mises en œuvre pendant un temps adéquat de manière à imprégner à la fois la surface du substrat en céramique oxyde et les pores de celles-ci.

Une fois l'étape d'imprégnation achevée, il  
30 est alors possible de démarrer l'étape de polymérisation. Cette étape consiste à faire croître,

par polymérisation des précurseurs, des chaînes polymères à partir des groupes susceptibles d'être polymérisés présents sur le ou les composés de l'étape de fonctionnalisation.

5                    Cette étape de polymérisation peut démarrer par ajout dans la solution susmentionnée d'un amorceur de polymérisation, lorsque la polymérisation envisagée est une polymérisation chimique.

10                   Par amorceur de polymérisation, on entend un réactif apte à déclencher la réaction de polymérisation entre les composés greffés lors de l'étape de fonctionnalisation et le ou les précurseurs susmentionnés. Concrètement, cet amorceur va créer des centres réactifs, à l'origine de la propagation de la  
15                   réaction de polymérisation. Le choix de l'amorceur sera aisément réalisé par l'homme de l'art en fonction du polymère à synthétiser. En particulier, cet amorceur pourra être un oxydant (exemple : le trichlorure de fer  $\text{FeCl}_3$ ) pour polymériser par oxydation chimique des  
20                   composés de la famille des polythiophènes.

                  Il est également possible d'envisager, selon l'invention, une polymérisation électrochimique des précurseurs de l'invention. Dans ce cas, l'on fait passer un courant à travers le substrat imprégné de la  
25                   solution comprenant le ou lesdits précurseurs, ledit courant déclenchant la polymérisation du ou desdits précurseurs.

                  Des précurseurs susceptibles de se polymériser par polymérisation électrochimique sont par  
30                   exemple, le thiophène, le pyrrole et leurs analogues.



Une fois l'étape de polymérisation achevée, le procédé de l'invention peut comprendre une étape de traitement destiné à éliminer le ou les solvants présents dans la solution d'imprégnation, les résidus de réaction et les précurseurs n'ayant pas réagi.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. En effet :

- il permet une bonne interpénétration entre la zone constituée de la céramique oxyde poreuse et les polymères conducteurs électriques greffés à la surface de cette zone ;
- il met en œuvre des techniques simples, réalisables à température ambiante.

Les matériaux semi-conducteurs de l'invention peuvent être utilisés dans différents dispositifs nécessitant la présence d'un matériau semi-conducteur tels que des dispositifs électrochimiques, des dispositifs photo-électrochimiques et des dispositifs de catalyse et en particulier dans des cellules photovoltaïques ou les diodes électroluminescentes.

Ainsi, la présente invention a également pour objet une cellule photovoltaïque comprenant :

- une première électrode collectrice de courant (dite « électrode de travail ») ;
- une seconde électrode (dite « contre-électrode de travail ») ;
- une zone semi-conductrice constituée du matériau semi-conducteur tel que défini précédemment,

ladite zone étant disposée entre ladite première électrode et ladite seconde électrode.

La première électrode, ou électrode de travail comprend une partie conductrice sous forme, par exemple, d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor, cette partie pouvant être déposée sur un support.

On précise que par support, on entend généralement, au sens de l'invention, tout substrat, organique ou inorganique, se caractérisant par une transparence au moins égale à 50% dans le spectre solaire. Ce support peut être par exemple en verre transparent.

Il est noté que la partie conductrice susmentionnée sera en contact avec la zone semi-conductrice susmentionnée, soit de manière directe, soit par le biais d'une couche de dioxyde de titane dense, cette dernière permettant d'éviter un contact direct entre l'électrode de travail et la zone semi-conductrice et de ce fait un court-circuit dans la cellule photovoltaïque.

Il est précisé également qu'une couche à base de polymère conducteur de l'électricité peut être interposée entre ladite zone semi-conductrice et la seconde électrode (dite « contre-électrode de travail »), de manière à éviter un court-circuit dans la cellule photovoltaïque.

Généralement, la seconde électrode (ou « contre-électrode de travail ») se présente sous la forme d'une couche métallique, par exemple une couche métallique à base d'or et/ou de nickel.

Les cellules photovoltaïques conçues à partir du matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur P-N de l'invention présentent les avantages suivants :

5                   - le fait de greffer des polymères conducteurs de l'électricité via des composés tels que définis précédemment sur et dans la céramique oxyde poreuse favorise le transfert des charges au moment de la dissociation électron-trou entre la céramique, les  
10 polymères conducteurs et éventuellement le ou les substances chromophores ;

                  - le fait d'utiliser un matériau semi-conducteur conforme à l'invention présentant une excellente interpénétration des zones N et des zones P  
15 confère une efficacité de ladite électrode photo-active dans toute son épaisseur et fournit ainsi une configuration favorable pour améliorer le rendement solaire des cellules photovoltaïques solides, éventuellement à colorant.

20                   En se référant à la figure 1, on voit une cellule photovoltaïque conforme à la présente invention désignée par la référence générale 1.

                  La cellule 1 comprend un support 3 transparent en verre recouvert sur une face 5 par une  
25 couche conductrice transparente 7, cette couche pouvant être à base d'oxyde d'étain dopé au fluor. Le support revêtu de la couche conductrice transparente fait office d'électrode collectrice de courant (dite première électrode selon la terminologie employée ci-  
30 dessus).

Une couche dense de dioxyde de titane 9 est déposée sur la couche conductrice transparente 7. Sur cette couche dense est disposée une couche de matériau semi-conducteur 11, ledit matériau semi-conducteur correspondant au matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur P-N de l'invention. Sur cette couche en matériau semi-conducteur 11 est déposée une couche en polymère conducteur 13, sur laquelle est déposée une couche métallique 15, par exemple une couche à base d'or et de nickel. La couche en polymère conducteur 13, prise en sandwich entre la couche en matériau semi-conducteur 11 et la couche métallique 15, permet de limiter les phénomènes de court circuit. La couche métallique 15 fait office de contre-électrode (dite seconde électrode selon la terminologie employée ci-dessus).

La figure 2 représente une partie agrandie de la couche en matériau semi-conducteur 11 et montre plus précisément l'interface entre la surface du substrat en céramique oxyde poreuse et le polymère conducteur de l'électricité et une substance chromophore.

Sur cette figure, la référence 17 désigne une surface de la paroi d'un pore de la céramique oxyde poreuse. Sur cette surface est greffée un polymère conducteur de l'électricité 19 via un composé 21 tel que défini précédemment comportant un groupe permettant le greffage chimique sur la surface de la paroi d'un pore de la céramique oxyde poreuse 17. A proximité de ce polymère conducteur de l'électricité 19, la surface 17 est sensibilisée par une substance chromophore 23

(adsorbée ou greffée à ladite surface). Lorsqu'un rayon lumineux atteint la substance chromophore (ledit rayon lumineux étant représentée par une flèche  $h\nu$ ), l'énergie lumineuse qu'il transporte sous forme de photons est absorbée par la substance chromophore. Celle-ci se libère d'un électron  $e^-$  qui est directement, dans ce cas de figure, capté par la céramique oxyde poreuse, tandis que le trou de charge symbolisé + créé de manière concomittante à l'électron est capté par le polymère conducteur. Il y a ainsi une dissociation de la paire électron-trou sans recombinaison et donc création d'un courant électrique au sein de matériau.

Les cellules photovoltaïques de la présente invention peuvent être préparées de la façon suivante :

- une étape de dépôt sur un support recouvert éventuellement d'une couche conductrice transparente d'un film de céramique oxyde, ledit dépôt pouvant se faire par des techniques sous vide ou par voies humides précédemment décrites, ces deux types de procédés étant à la portée de l'homme du métier ;

- la mise en œuvre du procédé de préparation du matériau semi-conducteur tel que défini précédemment, de manière à obtenir à partir du film de céramique oxyde susmentionné ledit matériau semi-conducteur;

- éventuellement, une étape de dépôt sur la couche en matériau conducteur d'une couche en polymère conducteur de l'électricité, de préférence, identique à celui constitutif du matériau hybride inorganique-

organique semi-conducteur P-N de l'invention, ladite couche étant déposée par des techniques par voie humide précédemment décrites, à la portée de l'homme du métier ;

- 5                   - une étape de dépôt d'une couche métallique telle que définie précédemment sur la couche en matériau semi-conducteur ou le cas échéant sur la couche en polymère conducteur de l'électricité.

10                   La présente invention va maintenant être décrite par rapport à un exemple de réalisation.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS ET DES SPECTRES**

15                   La figure 1 correspond à une vue en coupe d'une cellule photovoltaïque de l'invention, déjà décrite.

                  La figure 2 correspond à une partie agrandie d'une partie de la cellule représentée sur la figure 1, cette partie étant décrite ci-dessus.

20                   La figure 3 montre le spectre en transmission (représenté en noir) d'une cellule photovoltaïque sans contre-électrode, préparées selon le mode de réalisation proposé ci-après et, à titre d'exemple, le spectre d'émission du soleil (représenté en gris).

25

                  L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple ci-dessous.

**EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

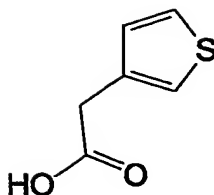
Exemple : Procédé d'élaboration d'un matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur P-N pour la réalisation d'une cellule photovoltaïque.

5

Un substrat de verre de 2x5 cm<sup>2</sup> recouvert d'une couche conductrice transparente à base de SnO<sub>2</sub>:F (fabriqué par le firme japonaise ASAHI Glass Corporation) de résistance de surface de l'ordre de 10  
10 Ohm carré et partiellement recouvert d'une fine couche de TiO<sub>2</sub> dense déposée par pulvérisation à chaud est tout d'abord nettoyé à l'aide d'un détergent, puis rincé abondamment à l'eau et séché à l'éthanol.

La couche de matériau hybride inorganique-  
15 organique semi-conducteur P-N de l'invention est tout d'abord préparée en déposant sur la couche de TiO<sub>2</sub> dense une couche poreuse de TiO<sub>2</sub> par sérigraphie (ou « screen printing ») à partir de la pâte commercialisée sous le nom de Ti-Nanoxide HT par la société suisse  
20 Solaronix. L'ensemble est ensuite densifié à 450°C durant 15 minutes. La couche de la céramique oxyde poreuse de TiO<sub>2</sub> obtenue a une épaisseur de 3 µm. Elle constitue le matériau semi-conducteur de type N du matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur  
25 P-N.

Le composé comportant un motif thiophène et un groupe carboxylique permettant le greffage chimique avec la surface de la paroi d'un pore de la céramique oxyde poreuse sélectionné est l'acide 3-thiophène  
30 acétique (commercialisé par Aldrich sous la référence 22,063-9) suivant :



On a choisi comme substance chromophore, le  
cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-  
dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tétrabutylammonium)  
5 commercialisé sous le nom de Ruthenium 535 bis-TBA par  
la société suisse Solaronix.

Le composé et la substance chromophore sont  
dissous en proportion équimolaire dans une solution à  
base d'éthanol.

10 La céramique oxyde poreuse de  $\text{TiO}_2$  est  
ensuite immergée dans la solution contenant le composé  
et la substance chromophore durant 24 heures. Ainsi, le  
composé et la substance chromophore sont greffés à la  
surface de la paroi d'un pore de la céramique oxyde  
15 poreuse de  $\text{TiO}_2$  grâce à leurs groupements  
carboxyliques complexants. La céramique oxyde poreuse  
ainsi fonctionnalisée est ensuite rincée à l'éthanol.

Après le greffage du composé et de la  
substance chromophore, le polymère conducteur  
20 d'électricité constituant le matériau semi-conducteur P  
du matériau hybride inorganique-organique semi-  
conducteur P-N est élaboré de la manière suivante : la  
couche d'oxyde ainsi fonctionnalisée est immergée dans  
une solution 0,1 M d'alkylthiophène dans le  
25 chloroforme. Une solution 0,3 M de chlorure de fer  
( $\text{FeCl}_3$ ) est alors introduite afin d'amorcer la  
polymérisation. Après 12H à température ambiante, le  
substrat est rincé au chloroforme puis à l'éthanol. Le



substrat est finalement rincé soigneusement au chloroforme afin d'extraire le polymère non gréffé.

Une couche de polymère conducteur est ensuite déposée sur la couche de matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur P-N par enduction centrifuge (connu sous la terminologie anglaise « spin-coating ») à partir d'une solution de polyalkylthiophène à 5% en masse dans le chloroforme. La figure 3 montre le spectre en transmission de l'empilement ainsi préparé.

Une contre-électrode d'or est déposée sur la couche de polymère conducteur par évaporation sous vide.

Sous éclairage de la cellule photovoltaïque ainsi réalisée, on observe un courant électrique entre l'électrode et la contre-électrode : ceci montre que sous forme de couche, le matériau hybride inorganique-organique semi-conducteur P-N permet d'absorber les photons constitutifs de la lumière, de donner naissance à un électron et un trou (on parle de paire électron-trou), de séparer ladite paire à la jonction P-N, de créer une différence de potentiel à la jonction P-N et ainsi de générer un courant électrique entre l'électrode et la contre-électrode.

**Références citées.**

- [1] WO 93/19479 ;
- [2] EP 1 176 646 ;
- 5 [3] EP 0 917 208 ;
- [4] WO 93/20569.

### REVENDICATIONS

1. Matériau semi-conducteur P-N susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- 5                   - une étape de fonctionnalisation d'un substrat en céramique oxyde poreuse par greffage chimique d'un ou plusieurs composés comprenant au moins un groupe susceptible d'être polymérisé avec un ou plusieurs précurseurs d'un polymère conducteur de  
10 l'électricité et au moins un groupe apte à se greffer chimiquement audit substrat ;
- une étape d'imprégnation dudit substrat ainsi fonctionnalisé par une solution comprenant le ou lesdits précurseur(s) ;
- 15                   - une étape de polymérisation du ou desdits précurseurs.

2. Matériau semi-conducteur selon la revendication 1, dans lequel la céramique oxyde poreuse  
20 est choisie parmi des céramiques à base de métaux de transition choisis parmi Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, à base de lanthanides, tels que La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, et Yb, à base d'éléments  
25 du groupe IIIA de la classification périodique choisis parmi Al, Ga, In et Tl, à base d'éléments du groupe IVA de la classification périodique choisis parmi Si, Ge, Sn et Pb, à base d'éléments du groupe VIA de la classification périodique choisis parmi Se et Te et les  
30 combinaisons de ceux-ci.

3. Matériau semi-conducteur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la céramique oxyde poreuse est une céramique mésoporeuse.

5 4. Matériau semi-conducteur selon la revendication 3, dans lequel la céramique mésoporeuse est mésostructurée.

10 5. Matériau semi-conducteur selon la revendication 1 ou 4, dans lequel la céramique est du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

15 6. Matériau semi-conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le ou les groupes aptes à se greffer chimiquement à la céramique sont choisis parmi les groupes de formules suivantes :

20 -  $\text{COOR}^1$  avec  $\text{R}^1$  représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

-  $\text{COCl}$  ;

-  $\text{COCH}_2\text{CO}-\text{R}^1$  avec  $\text{R}^1$  représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

25 -  $\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OR}^2)(\text{OH})$  ou  $-\text{PO}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$  avec  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;

-  $\text{CO}(\text{NHOH})$  ;

30 -  $\text{M}(\text{OR}^4)_{n-x-1}\text{Z}_x$  avec  $x$  étant un entier allant de 1 à  $(n-1)$ ,  $\text{M}$  étant un métal ou un métalloïde,  $n$

- étant un degré d'oxydation de M,  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe phényle, un cation métallique monovalent, ou un groupe de formule  $N^+R^1_4$ ,  
5 avec  $R^1$  représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe phényle, et Z représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe phényle ou un atome d'halogène;
- 10 -  $SO_3M'$  avec  $M'$  représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule  $N^+R^1_4$  avec  $R^1$  représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- 15 -  $B(OM')_2$  avec  $M'$  représentant un atome d'hydrogène, un cation métallique monovalent ou un groupe de formule  $N^+R^1_4$  avec  $R^1$  représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle ;
- 20 - OH ;
- et les combinaisons de ceux-ci.

7. Matériau semi-conducteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel  
25 le ou les groupes susceptibles d'être polymérisés avec un ou plusieurs précurseurs d'un polymère conducteur de l'électricité sont choisis parmi les groupes acétylène, p-phénylène, p-phénylènevinylène, p-phénylènesulfure, pyrrole, thiophène, furane, azulène, azine, aniline,  
30 cyanophénylène vinylène, p-pyridyl vinylène.

8. Matériau semi-conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant, en outre, une ou plusieurs substances chromophores sensibilisant ladite céramique.

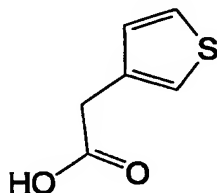
5

9. Matériau semi-conducteur selon la revendication 1, dans lequel :

-le substrat en céramique oxyde poreuse est un substrat en  $\text{TiO}_2$  ;

10

-le composé utilisé dans l'étape de fonctionnalisation répond à la formule suivante :



-le précurseur utilisé dans l'étape d'imprégnation est un alkylthiophène.

15

10. Procédé de préparation d'un matériau semi-conducteur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant successivement les étapes suivantes :

20

- une étape de fonctionnalisation d'un substrat en céramique oxyde poreuse par greffage chimique d'un ou plusieurs composés comprenant au moins un groupe susceptible d'être polymérisé avec un ou plusieurs précurseurs d'un polymère conducteur de l'électricité et au moins un groupe apte à se greffer chimiquement audit substrat ;

25

- une étape d'imprégnation dudit substrat ainsi fonctionnalisé par une solution comprenant le ou lesdits précurseur(s) ;

5       - une étape de polymérisation du ou desdits précurseurs.

11. Cellule photovoltaïque comprenant :

10       - une première électrode collectrice de courant;

      - une seconde électrode;

      - une zone semi-conductrice constituée d'un matériau tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ladite zone étant disposée entre ladite première électrode et ladite seconde électrode.

15

1 / 2

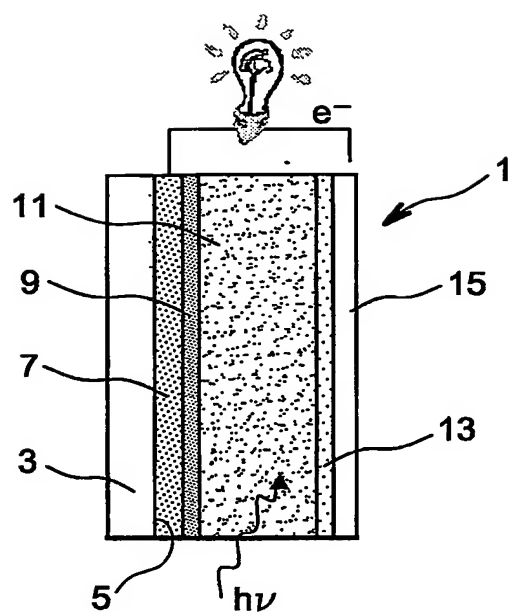


FIG. 1

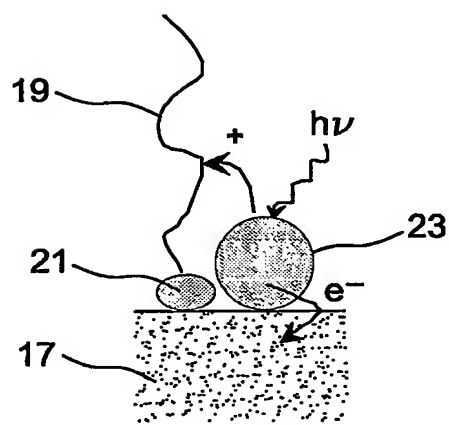


FIG. 2



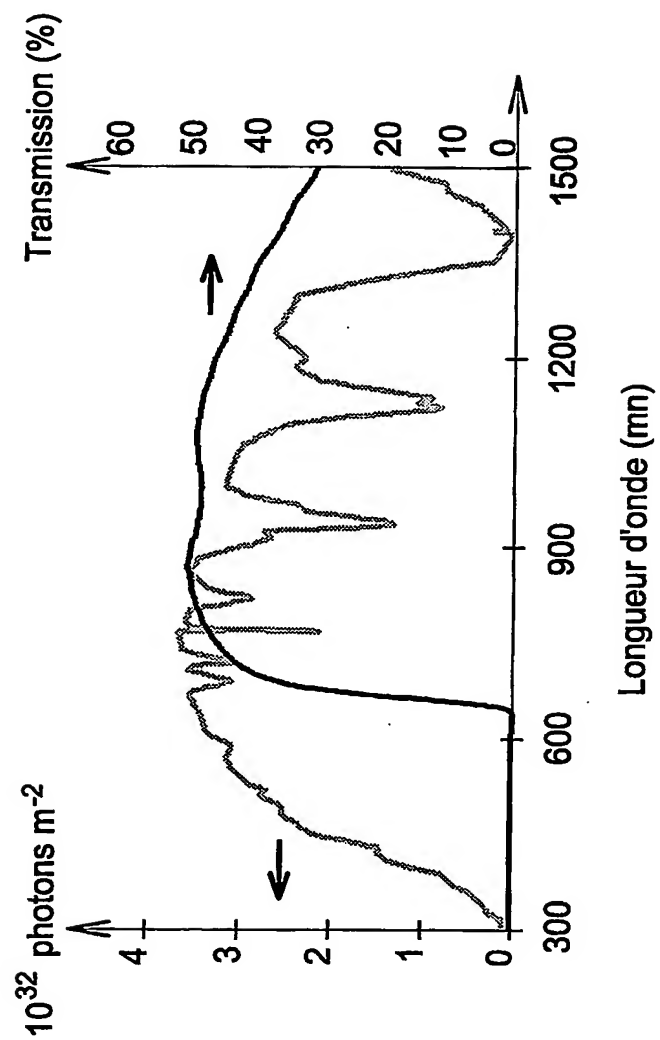


FIG. 3

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L51/20 H01G9/20 H01L31/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 27 981 A (ALBERT LUDWIGS UNI ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 4 January 2001 (2001-01-04) column 2, line 17 - column 4, line 52; claims 1-4,10,12-16	1-8,10, 11
A	-----	9
X	EP 1 176 646 A (ECOLE POLYTECH) 30 January 2002 (2002-01-30) cited in the application paragraph '0011' - paragraph '0027'; claims 7,10	1-5,11
A	-----	9
X	EP 0 917 208 A (UNIVERSITEIT VAN UTRECHT) 19 May 1999 (1999-05-19) cited in the application the whole document	1,2,5-7, 10,11
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2005

Date of mailing of the international search report

01/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voignier, V

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GAPONENKO N V ET AL: "Terbium photoluminescence in polysiloxane films" 24 April 2001 (2001-04-24), MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, PAGE(S) 191-193 , XP004234646 ISSN: 0921-5107 Paragraphe: 2 EXPERIMENTAL DETAILS -----	1-4,10
A	US 2002/084504 A1 (NARAYAN K.S) 4 July 2002 (2002-07-04) paragraphs '0010!, '0026!, '0027! -----	9
A	DING H ET AL: "NANOFABRICATION OF ORGANIC/INORGANIC HYBRIDS OF TIO2 WITH SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE OF POLYTHIOPHENE" JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, AMERICAN SCIENTIFIC PUBLISHERS, US, vol. 1, no. 2, June 2001 (2001-06), pages 207-213, XP008033252 ISSN: 1533-4880 abstract -----	9

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19927981	A	04-01-2001	DE	19927981 A1		04-01-2001
EP 1176646	A	30-01-2002	EP	1176646 A1		30-01-2002
			AU	5771101 A		31-01-2002
			JP	2002111031 A		12-04-2002
			US	2005006714 A1		13-01-2005
			US	2002017656 A1		14-02-2002
EP 0917208	A	19-05-1999	EP	0917208 A1		19-05-1999
			AU	1435599 A		31-05-1999
			WO	9925028 A1		20-05-1999
			EP	1029366 A1		23-08-2000
			US	6512172 B1		28-01-2003
US 2002084504	A1	04-07-2002	NONE			

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01L51/20 H01G9/20 H01L31/107

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L H01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 199 27 981 A (ALBERT LUDWIGS UNI ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 4 janvier 2001 (2001-01-04) colonne 2, ligne 17 - colonne 4, ligne 52; revendications 1-4,10,12-16	1-8,10, 11
A	-----	9
X	EP 1 176 646 A (ECOLE POLYTECH) 30 janvier 2002 (2002-01-30) cité dans la demande alinéa '0011! - alinéa '0027!; revendications 7,10	1-5,11
A	-----	9
X	EP 0 917 208 A (UNIVERSITEIT VAN UTRECHT) 19 mai 1999 (1999-05-19) cité dans la demande le document en entier	1,2,5-7, 10,11
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/04/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voignier, V

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>GAPONENKO N V ET AL: "Terbium photoluminescence in polysiloxane films"  24 avril 2001 (2001-04-24), MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, PAGE(S) 191-193 , XP004234646  ISSN: 0921-5107  Paragraphe: 2 EXPERIMENTAL DETAILS  -----</p>	1-4, 10
A	<p>US 2002/084504 A1 (NARAYAN K.S)  4 juillet 2002 (2002-07-04)  alinéas '0010!, '0026!, '0027!  -----</p>	9
A	<p>DING H ET AL: "NANOFABRICATION OF ORGANIC/INORGANIC HYBRIDS OF TIO2 WITH SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE OF POLYTHIOPHENE"  JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, AMERICAN SCIENTIFIC PUBLISHERS, US, vol. 1, no. 2, juin 2001 (2001-06), pages 207-213, XP008033252  ISSN: 1533-4880  abrégé  -----</p>	9

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19927981	A	04-01-2001	DE 19927981 A1	04-01-2001
EP 1176646	A	30-01-2002	EP 1176646 A1	30-01-2002
			AU 5771101 A	31-01-2002
			JP 2002111031 A	12-04-2002
			US 2005006714 A1	13-01-2005
			US 2002017656 A1	14-02-2002
EP 0917208	A	19-05-1999	EP 0917208 A1	19-05-1999
			AU 1435599 A	31-05-1999
			WO 9925028 A1	20-05-1999
			EP 1029366 A1	23-08-2000
			US 6512172 B1	28-01-2003
US 2002084504	A1	04-07-2002	AUCUN	